



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96102401.1

[43]公开日 1996年12月11日

[51]Int.Cl⁶

B29C 49/06

[22]申请日 96.2.17

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司
代理人 张天舒

[30]优先权

[32]95.2.20 [33]DE3119505680.9

// B29K86:00

[71]申请人 埃姆斯·英芬塔股份公司

地址 瑞士苏黎士

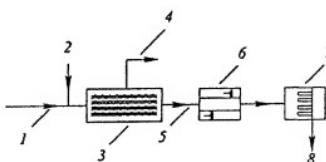
[72]发明人 维尔纳·施蒂比·维尔纳·凯吉
克劳斯·诺斯赫尔菲尔

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 缩合注塑法生产聚对苯二甲酸乙二醇酯
和 / 或其共聚多酯的瓶坯和料坯

[57]摘要

本发明涉及一种从聚对苯二甲酸乙二醇酯和 / 或其共聚多酯的熔融物生产瓶坯的方法，其中可选择将一种惰性气体导入到从缩聚反应来的具有 0.5~0.75dl/g 的内粘度的聚酯熔融物的连续物流或部分物流中，接着将该熔融物流在一个熔融后缩合反应器中使其乙醛含量低于 10ppm 且内粘度为 0.75~0.95dl/g，然后将其导入到一个注模器中并加工成瓶坯。



权利要求书

1. 一种从聚对苯二甲酸乙二醇酯和/或其共聚多酯的熔融物生产瓶坯的缩合注塑方法，其中可选择将一种惰性气体导入到从缩聚反应来的具有 $0.5\text{--}0.75\text{dL/g}$ 的内粘度的聚酯熔融物的连续物流或部分物流中，接着将该熔融物在一个熔融后缩合反应器中在真空条件和 $285\text{--}260^\circ\text{C}$ 的温度范围内使其乙醛含量低于 10ppm ，优选低于 5ppm ，并在少于 60 分钟的停留时间里使其内粘度为 $0.75\text{--}0.95\text{dL/g}$ ，此后立即将其导入(如果需要，可采用一个输送装置)到一个注塑器中并加压成瓶坯。
2. 按照权利要求1的方法，其特征是使用一种最大带有 10 mol\% 共聚单体的共聚多酯。
3. 按照权利要求2的方法，其特征是共聚单体选自内酯、间苯二酸、蔡-2,6-二甲酸，1,4-环己烷二甲醇和二甘醇的组中，其中优选的是己内酯。
4. 按照权利要求1的方法，其特征是其温度范围采用下降式模型。
5. 按照上述权利要求中之一的方法，其特征是在反应器中的停留时间少于 40 分钟。
6. 按照上述权利要求中之一的方法，其特征是用一种带有至少两个螺旋杆的螺旋反应器作为熔融后缩合反应器。
7. 按照上述权利要求中之一的方法，其特征是用带有一种双柱塞系统的装置作为输送装置。
8. 按照上述权利要求中之一的方法，其特征是真空度保持低于 1mbar 。
9. 按照上述权利要求中之一的方法，其特征是将超临界态的二氧化碳或者氮气作为惰性气体导入。
10. 按照上述权利要求之一的方法生产的料坯，其中料坯的乙醛含量最大为 10ppm 。

说 明 书

缩合注塑法生产聚对苯二甲酸乙二醇酯 和/或其共聚多酯的瓶坯和料坯

本发明涉及一种缩合注塑法，即“串联”(in line)方法从聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和/或其共聚多酯(CoPET)的熔融物生产用于食品工业中所用的瓶子的瓶坯的方法。这些瓶子特别适用于盛装饮料，尤其是含有二氧化碳的加糖饮料。

本发明还涉及可以用上述方法生产的具有特别低的乙醛含量的塑料坯。

聚酯饮料瓶的乙醛含量具有特别的重要性。少量的乙醛是由于热降解反应而产生的。当用聚酯包装食品，特别是盛装饮料时，痕量的乙醛便很讨厌，因为乙醛是一种非常臭和有刺激性的物质，能显著改变食品的味道。可口可乐公司限定的上限标准是在新生产的聚酯瓶密封24小时后在其气体成分中测出的乙醛浓度应低于 $3 \mu\text{g}/1$ (可口可乐标准)。

为了满足这些要求，按照现有技术必须在形成熔融相之初对初聚酯材料经过一个固相处理的步骤。

该现有技术在‘Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen’的会议论文集中[在生产和加工塑料过程中脱去挥发物]在由A. Furst发表的文章‘Entgasen bei der Polykondensation’[在缩聚过程中脱去挥发物]，pp. 187 和 192, VDI-Verlag GmbH, publ., Dusseldorf, 1992中进行了描述。经过固相处理的传统方法包括的步骤有将中等粘度的熔融物形成粒状、晶化该无定形的聚酯颗粒并进行固相缩聚以得到具有适于造瓶的高粘度和低乙醛含量(在近似1 ppm的范围内)的颗粒。

该传统方法除了聚酯的热含量要损失两次以外，由于粘着

性问题，该固相处理要求高而且昂贵。特别是生产瓶子是优先使用的共聚多酯在晶化时由于比一般(均聚)PET粘着性更强而需要特殊的方法和设备。在EP 0 379 684 B1中便提供了这样一个例子，其中使用了两个流化设备。在常规的固相缩聚反应器中，即使它是在比晶化更高的温度下操作，对于粘着性也是敏感的，它将逐渐导致工厂停运。在EP 0 269 583 B1和WO 94/17122中为解决这一问题提了一些建议。在EP 0 541 674 B1中进一步建议将颗粒的横截面做成“狗骨”的形状，之所以这样考虑，是因为以这种方式成形的颗粒体仅仅在几个点上接触，从而在固态处理过程中减少了结块的危险。

按照上述方法从而有可能生产瓶颗粒(制瓶级碎屑)。然后必须将这些颗粒转变为料坯或瓶制品。

从制瓶级颗粒生产瓶子分两个工艺步骤进行，就象在文献‘Industrielle Verfahren zur Herstellung biorientierter Hohlkörper’[生产双向凹陷体的工业方法] (由M. S. Merlini发表在Kunststoffe/Plastics 8/83, pp. 17至20)中所描述的那样。在第一步先将固相己内酰胺聚酯进行干燥，因为它们在运输过程中又吸收了水份，然后在注塑机的挤出机中熔化并挤压到注模工具的腔中，在此得到最终瓶制品的料坯。在第二个工艺步骤中将料坯在鼓胀过程中在接近100°C和双轴方向(轴向和径向)进行拉伸吹制，由此制出的瓶子具有所需要的使用性质。这两个工艺步骤通常完全分开地进行，在这两个步骤之间料坯应完全冷却。

当颗粒在注塑挤出机中熔化时由于剪切作用和温度高，聚酯中的乙醛含量将再次增加，因为此时会发生一定程度的热降解从而产生新的乙醛。对于优化设计的挤出机和注塑元件，新形成的乙醛量大约增加5ppm，加上制瓶级颗粒开始已有的值(接近1ppm)，则塑料坯中的乙醛含量为接近6ppm。料坯中的乙醛含量与瓶子成品中的乙醛浓度之间存在近似的比例关系。对于一个1.5升的可随意使用的瓶子(具有大约48g的重量)，经验

表明可以运用下列关系式：瓶子成品中的乙醛浓度（以 $\mu\text{g}/\text{l}$ 计，相对于瓶子的气体容积）= $0.3 \times$ 塑料坯中的乙醛含量（以ppm计，相对于聚酯的质量）。这意味着从塑料坯的6ppm的乙醛含量在瓶子空间中相应能检测到大约 $1.8\mu\text{g}/\text{l}$ 的乙醛。换句话说，为了不超过可口可乐公司 $3\mu\text{g}/\text{l}$ 的限定标准，塑料坯中的乙醛含量不能高于10ppm。

后来人们尝试对颗粒的固相后凝聚的工艺步骤进行简化。

EP 0 422 282 A1 描述了一种方法，其中将计量的一种芳香四羧酸二酐，优选的是 1, 2, 4, 5-苯四羧酸二酐加入到 PET 或 CoPET 的熔融物中并在其中起作用。用此方法生产的颗粒在固相缩聚过程中在温度相对较低时其内粘度已经非常快地增加了。由于这一性质，有可能不要前面观念中的固相反应器。但是颗粒仍需晶化和干燥，并且双酐还有副作用，其第二个羧基（在加成反应以后脱成酐基）在其后的反应中至少会导致部分变化。这将在注塑过程中损害熔融物的流动性。

DE 4 309 227 A1 中描述了一种方法，其中整个固相处理过程由于温度较低而可以在空气中进行。在此情况下将工艺温度降低至 $185\sim190^\circ\text{C}$ 便成为可能，因为它所用的颗粒比常规的细，扩散路径更短或者特定表面更大，使得在温度较低时其粘度已经增加，并且彻底排除了乙醛。但这一方法比常规的固相处理麻烦而且明显耗时较长，在空气中高达 190°C （或 225°C ）的温度下经过14小时的条件下，颗粒已经被氧化而受到损害。

本发明的目的是提供一种适用的新方法，用于从聚对苯二甲酸乙二醇酯和/或其共聚多酯的熔融物生产瓶坯，使得生产的瓶坯具有特别低的乙醛含量，并且可以避免按照现有技术要延长的工艺步骤。

本目的可以用本发明的缩合注塑法以及用此方法制得的瓶坯而达到。

因此本发明涉及从聚对苯二甲酸乙二醇酯和/或其共聚多酯的熔融物制备瓶坯的缩合注塑方法，即用于第一次瓶坯生产

的所谓“串联”方法。本发明的方法是将一种惰性气体任意导入到从缩聚得到的熔融聚酯物的连续物流或间隙物流中，该物流具有 $0.5\sim0.75$ dl/g 的内粘度，然后在一个熔融后缩合反应器中在真空中于 $285\sim260^\circ\text{C}$ 的温度下使熔融物的乙醛含量低于 10 ppm ，并且在停留时间小于 60 分钟时的内粘度为 $0.75\sim0.95$ dl/g，然后将其立即导入到一个注塑器中挤出成瓶坯。在优选的条件下有可能使乙醛含量低于 5 ppm 。在另一种实施方案中可以通过一个输送装置将熔融物流导入到注塑器中。可能优越的是用一个带有双柱塞系统的装置来连接该输送装置。该熔融后缩合反应器优选的是带有至少两个螺旋杆的螺旋后缩合反应器。螺旋转速(rpm)与工艺条件相匹配，也可以不相同，根据所用挤出机的类型而定。

在本发明的方法中采用最多带有 $10\text{ mol-}\%$ ，优选 $2\sim5\text{ mol-}\%$ 共聚单体的共聚多酯，其中的共聚单体选自由内酯、间苯二酸、蔡-2,6-二甲酸、1,4-环己烷二甲醇、二甘醇等组成的组中，其中己内酯是特别优选的共聚用单体。

在一个特别的实施方案中温度从 285°C 下降到 260°C 。在反应器中的停留时间优选的是通常少于 60 分钟，其中反应时间少于 40 分钟。反应器中的真空度保持低于 1 mbar 。

为了再脱除乙醛，也可以导入一种惰性气体，例如超临界态的二氧化碳，或者氮气。

按照本发明的方法可以生产出乙醛含量最多为 10 ppm 的瓶坯。

现在已经惊奇地注意到采用本发明的方法，即越过造粒步骤，可使直接(注塑料坯)成为可能。按照本发明而生产的料坯具有低于 10 ppm 的乙醛含量从而可以满足可口可乐标准。这一非常简单而直接的生产方法——严格遵守权利要求1 所叙述的反应参数——可以迅速达到本发明的目的，从而可以越过现有技术中所描述的繁多而冗长的工艺步骤。

下面将结合附图对本发明进行详细描述。

图1为按照本发明从熔融物(没有走通过固相的弯路)直接生产聚酯瓶坯的方法的描述。其相应数字的意义为：

第一、来自连续缩聚装置的具有一般内粘度，即与织物相对应的粘度的聚酯熔融物流，优选的是以聚对苯二甲酸乙二醇酯为基础的共聚多酯。

第二、任选的一种惰性气体导入到熔融物流1中。

第三、用于增加内粘度同时使乙醛的脱除达到最大的一种连续操作的螺旋后缩合反应器。

第四、与真空系统连接用于除去挥发性反应产物。

第五、具有瓶子内(固有)粘度和低乙醛含量(大约5ppm或更低)的熔融物流。

第六、用于连续排出熔融物流5并给注塑器7喂料的设备，例如一种双柱塞系统。

第七、一种带有瓶坯空腔的注塑器。

第八、排出瓶坯(乙醛含量低于10ppm)。

聚酯物流1由聚对苯二甲酸乙二醇酯和/或以其为基础的共聚多酯所组成，共聚物通常含有2~5mol-%，最多不超过10mol-%的共聚组份(共聚单体)。任意适用的双功能共聚单体是可能优选的。然而在用作瓶子时，间苯二酸和蔡-2,6-二甲酸(或他们的甲基酯)，以及1,4-环己烷二甲醇和二甘醇或内酯，尤其是己内酯是优选使用的。

通过向熔融物流1中通入惰性气体(氮气、氩气、氦气或二氧化碳)，在反应器3在膨胀过程中由于气泡的形成而得到大的脱挥发物表面，同时在气相中挥发性反应产物的分压降低会使反应速度增加。如果二氧化碳当进入反应器中时是在熔融物的测量点(metering point)和膨胀点之间的临界状态的条件下导入，即温度高于31°C而压力大于73.8bar(7.38MPa)，则对于乙醛可能有附加的脱除效果。这种效果对于液相熔融态的PET和CoPET的处理是新颖的，在以前未见描述。惰性气体优选的是以每吨聚酯大约5个标准立方米(5m³n/t)的比例导入到熔融

物流中。

后缩合反应器3优选的是在加互室中具有至少两个螺旋柱。这些螺旋优选的是彼此封闭安装并且按相同方向转动。这种方式可以得到满意的自清洁效果和整个熔融物的控制轴输送，这等于获得了一个窄的停留时间谱。整个加互室的真空度的满意的可达性也是很重要的，这可通过合适的反应器设计来达到。脱挥发物连接器中的真空度优选的是低于1mba(绝对压力)。另外，通过大量的表面积恢复而使反应加快和大量乙醛的脱除，但是这必须温和地进行以防止由于太强的剪切作用的热损害。其最佳值取决于合适地选择螺旋转数(rpm)。熔融物在反应器中的平均停留时间小于60，最好小于40分钟。为了与这一停留时间匹配，可选择小螺旋间距和/或单或双螺纹的螺旋杆。温度对于缩聚反应和乙醛含量也有很大影响，优选的是在260~285°C的范围内。较高的温度有利于快速缩聚(粘化)，而较低的温度有利于较低的乙醛含量，即有利于减少因为热损害而产生新的乙醛。由于这一原因，反应器中的温度在优选的范围内从高至低下降而进行反应是有利的。

反应器3的合适类型是带有有效真空脱挥发作用的双螺旋或多螺旋挤出机反应器，例如Werner和Pfleiderer的ZR系列，或者Berstorff的MSE系列。

通过合适的反应器和优化的工艺条件可使排出的熔融物中的乙醛含量小于5ppm，加上注塑空腔中最多形成5ppm新的乙醛，可使瓶坯的乙醛含量小于10ppm，从而适于后来盛装饮料。采用本发明的方法当日加互由于可省略再熔化，与强的剪切作用相比其新形成的乙醛量也是较小的。新颖之处以及现有技术达不到的是乙醛含量，熔化处理时产生的乙醛很少，反应器出口物流中为5ppm的水平或更低。按照现有技术，无定形(未经固相处理)颗粒的乙醛含量接近35-70ppm，即使是在最好的情况下并在反应器出口直接测定时，现在所报道的数据也仅仅是乙醛量大于10ppm(例如DE 43 09 227 A1)。

装置6 必须以这样一种方式设计并与另外两个主要装置匹配，使得从反应器3出来的熔融物连续地排出并且在注模循环中按周期方式完全用于注塑器7。为此可以采用一种合适的双柱塞系统。

最后，注塑7 应与已知的注塑系统中所用的基本元件具有相同的类型，它们最初在商业上适用于制瓶级颗粒。

本发明所提供的方法的一种特别优越的实施方案是采用从常规的缩聚车间出来的用于纺织品的具有高流通量的聚酯的部分物流，如图2所描述的那样。在图2中，9代表大容量连续聚酯车间的末端反应器，它，例如，生产纺织品级的内粘度(I.V)值为0.5-0.75dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。10代表从末端的反应器9出来的熔融PET物流，在此处必须不含任何颜料(色素)。部分物流11(需要量大)是总物流10的分流，用于生产纺织品例如纤维或丝。这一熔融物流拔丝前必须褪光，例如按照DE 40 39 857 C2所描述的那样。然后将部分物流1 用于本发明的工艺以生产料坯。然而由于用CoPET代替PET是更优选的，按照DE 44 29 524.3所描述的方法通过添加共聚单体12，在此处提供了一个优越的机会以便将部分PET物流转变为更适于生产料坯的CoPET熔融物流。按照这种总的综合构想，使得以最直接的方法以一种精制的方式以最大的效益生产料坯成为可能。这可以节约能源、投资和运输距离。

另一种更优越的实施方案的变化形式包括从反应器3连续地挤出熔融物，以形成一个带有内径和外径的圆筒形料坯的管，将该管切成段然后在这些段上做成底和螺纹。这种工艺变化形式的优点是反应器3后的熔融物具有更短的停留时间。

在后面的实施例中聚酯的性质根据下面的方法来测定：

· 内粘度(I.V)通过测定在由等质量比例的苯酚和1,1',2,2'-四氯乙烷所组成的溶剂混合物中的相对溶液粘度R.V. 来决定。聚酯浓度C为0.5g/dl, 测定温度为20°C, I.V. 值通过Huggins方程来计算，其中K_H=0.35:

$$I.V. = \frac{\sqrt{1 + 4K_H(R.V.-1)} - 1}{2K_H C} = \frac{\sqrt{1 + 1,4(R.V.-1)} - 1}{0,35} \quad (dl/g)$$

为了测定乙醛含量(指以自由态存在的物理键合的乙醛)，先将聚酯材料在液氮中冷却，然后用加入的液氮粉碎。称取1.0g 0.25-1.0mm的筛分组份加入到一个15ml的用液氮清洗过的玻璃小瓶中，将小瓶用隔膜和铝帽密封，然后在140°C下保持1.5小时。待冷却到室温后，用带有液面上空间装置的气相色谱仪测定小瓶中的气相的乙醛含量并将其转化为样品重量。

实施例1-16

这些试验是在一个Werner & Pfleiderer的ZR80型熔融后缩合反应器中进行的。这种反应器具有两个按相同方向旋转并彼此啮合的单螺纹螺杆，并在整个长度内为真空室。其基础为商业上可获得的I.V.值为0.673dl/g的纺织品级PET颗粒(micro-dull)。他们在单螺纹挤出机中干燥和熔化。ZR80所用的熔融物具有0.647dl/g的内粘度。不同的实施例中变化和优化工艺参数，数据列于表1中。真空调度保持在0.5mbar的恒值。处理后的熔融物通过一个啮轮泵排出并进行粒化。通过分析无定形颗粒样品而测定产品质量。

开始的四个实施例采用了与已知的末端反应器相比相对普通的条件，即温度高达285°C，以及比较低的螺杆转速(rpm)。实施例1得到的仍然是接近30ppm的常规数量的乙醛含量，而在实施例2-4中通过增加rpm和/或增加停留时间而得到了明显低的数值，即停滞在11ppm。实施例3和4的内粘度处在用做瓶子的正确范围内。

在实施例5-10中，停留时间为33分钟，一方面温度较低，另一方面rpm增加。所得结果出人意料：在实施例5中开始时的

乙醛含量较高(与预期的相反)，与实例2相当，但当rpm进一步增加时乙醛含量得到极大改善，达到4ppm和更低。在已知的报导中无定形颗粒的乙醛含量没有达到过如此低的水平，所以直到现在没有人想到不经过固相处理可以得到聚酯瓶。在更高的螺杆rpm和按照一般方式获得合适的表面恢复时，似乎可以非常有效地除去乙醛。温度的效应也是明显的；令人惊奇的是，下降到相同终点温度(在相同的终点粘度下)的温度模型比上升的温度模型能提供更低量乙醛的趋势。

在实施例11-16中，由于内粘度而将停留时间增加到52分钟，其复合相互关系变得明显：采用上升温度模型(实例11-13)时螺杆rpm的影响效果与前面的实施例是相反的，因此在高rpm下乙醛含量更高。采用下降的温度模型时在低rpm下其乙醛含量出人意料的高，但在高rpm时急剧地改善到4.2ppm。因此实施例16的熔融物从其乙醛含量和内粘度来看适于生产塑料坯。

实施例17-21

这一系列试验是在Berstorff的MSE 40R×20D型多螺旋挤出机上进行的。这种机器在互作室中有10个按相同方向旋转并彼此紧密啮合的旋转螺杆，它们被安装在由中心轴传动的行星啮轮的每一面上。在其内侧有机会将惰性气体导入到行星啮轮的熔融物上流物流中。

基础料是用4mol%ε-己内酯作为共聚单体的不含颗粒的无定形CoPET颗粒。此外，配方中还含有156ppmSb₂O₃，63ppmH₃PO₄和85ppmCo(CH₃COO)₂·4H₂O。在经过晶化和干燥后，这些颗粒具有0.589d1/g的I.V.(内粘度)值，在熔融后和进入MSE之前其I.V.值为0.581d1/g。

表2表明通过优化工艺条件可使乙醛含量低于10ppm，(MSE以后的无定形颗粒所测得)。在这些实施例中最大的能力还没有完全挖掘。由于MSE中的大的自由表面以及氮气(比较为4m³/t)的帮助，得到瓶子粘度所需要的停留时间可以降低到15分

钟。高螺旋 rpm 对乙醛含量的影响变得非常明显。超过最佳值时由于强的剪切的作用，将产生热损害（实施例 17 和 19）。

ZR80-工艺参数和颗粒质量

表 1

实施例号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
熔融物进料温度 [℃]	283	283	283	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285
ZR80温度 [℃]	285	285	285	285	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
平均停留时间 [min]	33	33	52	52	33	33	33	33	33	33	52	52	52	52	52	52
螺旋杆Rpm [min^{-1}]	8	12	8	12	12	18	24	12	18	24	12	18	24	12	18	24
内粘度 [d1/g]	0.758	0.783	0.837	0.850	0.745	0.758	0.764	0.743	0.758	0.761	0.781	0.805	0.805	0.800	0.817	0.826
乙醛含量 [ppm]	31	12	11	11	17	4.0	3.8	4.6	4.0	3.7	4.0	12	12	26	17	4.2

表 2
MSB 工艺参数和颗粒质量

实施例号	17	18	19	20	21
温度 [C]	275	277	275	275	260
真空度 [mbar]	0,5	1,0	0,1	0,1	0,1
平均停留时间 [min]	15	15	15	15	15
中心轴Rpm [min^{-1}]	40	30	39	21	21
螺杆Rpm [min^{-1}]	73,6	55,2	71,8	38,6	38,6
氮气 [yes/no]	yes	no	yes	yes	yes
内粘度 [dL/g]	0,886	0,756	0,847	0,834	0,819
乙醚含量 [ppm]	31	15	30	11	8,4

说 明 书 附 图

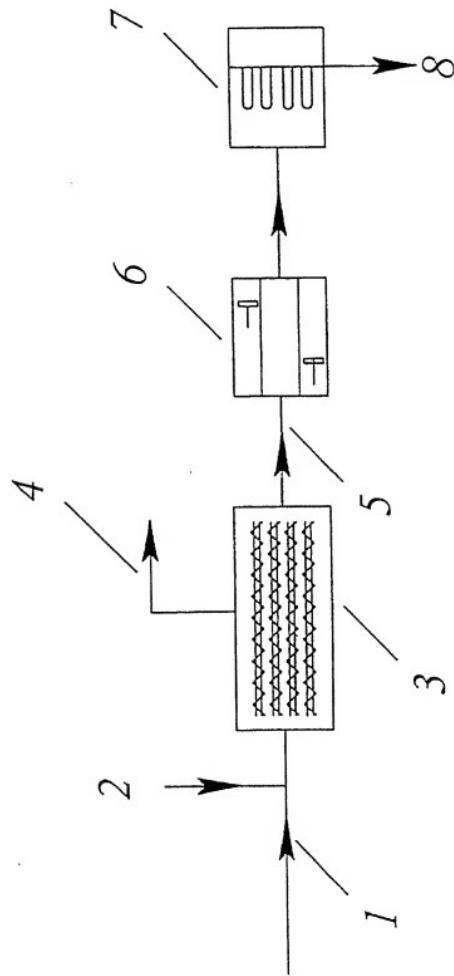


图1

图2

